

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

**Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS**

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE COPY. AS RESCANNING WILL NOT CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT REPORT THE IMAGES TO THE PROBLEM IMAGE BOX.**

## FINE SPHERICAL A TYPE ZEOLITE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number:	JP56059618
Publication date:	1981-05-23
Inventor(s):	KASHIWASE HIROYUKI; others: 02
Applicant(s):	NIPPON CHEM IND CO LTD:THE
Requested Patent:	<input checked="" type="checkbox"/> JP56059618
Application Number:	JP19790135895 19791023
Priority Number(s):	
IPC Classification:	C01B33/28
EC Classification:	
Equivalents:	JP1313118C, JP58054088B

### Abstract

PURPOSE:To obtain A type zeolite of fine spherical crystal suitable for use as a pigment, etc. by catalytically reacting an aqueous sodium silicate soln. and an aqueous sodium aluminate soln. in a specified molar ratio to form aluminosilicate gel and crystallize the gel by aging at a high temp.  
CONSTITUTION:An aqueous sodium silicate soln. and an aqueous sodium aluminate soln. are catalytically reacted at <=60 deg. in an SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 0.5- 1.5 by instantaneous mixing with a static mixer, a centrifugal pump or the like without causing back mixing to prepare uniform gel. This gel is then crystallized by aging at a temp. from the reaction temp. to 80 deg.C and filtered to obtain the titled A type zeolite. The zeolite has 0.7-1.2 diffracted ray intensity ratio in its X-ray diffraction pattern, consisting of spherical fine particles having <=1μm particle size with a uniform particle size distribution.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—59618

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/28  
// C 11 D 3/08

識別記号

府内整理番号  
6765—4G  
7419—4H

⑬公開 昭和56年(1981)5月23日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭微細な球状A型ゼオライトおよびその製造法

⑮特 願 昭54—135895  
⑯出 願 昭54(1979)10月23日  
⑰發明者 柏瀬弘之  
船橋市習志野台2—44—15  
⑱發明者 木ノ瀬豊

東京都江戸川区小松川1—10

⑲發明者 佐藤源一

東京都江戸川区小松川1—10

⑳出願人 日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉑代理 人 弁理士 豊田善雄

明細書

1. 発明の名称

微細な球状A型ゼオライトおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) X線回折図における回折強度比( $I(111)/I(100)$ )が0.7乃至1.2であり、かつ粒径が実質的に1μ以下の粒度分布の整った球状微粒子からなることを特徴とするA型ゼオライト。

(2) 濃度5wt%における陽イオン交換能が少なくとも100wt%CaO/Aゼオライトおよび100wt%MgO/Aゼオライトである初期陽イオン交換速度の速い特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(3) 光透過現象分布測定法で平均粒子径が1μ以下、電子顕微鏡観察による粒径が0.1~0.5μの範囲で実質的に整った球状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(4) 硫酸ソーダ水溶液とアルミニウムソーダ水溶液とを反応させてアルミニウム硫酸塩ゲルを生成させた後、該ゲルを熱成して結晶化させることによりA型ゼオライトを製造する方法において、硫酸ソーダ水溶液とアルミニウムソーダとを反応系のモル比( $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ )が0.5乃至1.5となるような量的割合でバックミキシングのない瞬間混合によつて接触反応させて均一なゲルを得た後、次いで反応温度よりも高い温度で該ゲルと熱成して結晶化させることを特徴とする微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(5) バックミキシングのない瞬間混合はスタティックミキサーを用いて行うこととする特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(6) バックミキシングのない瞬間混合は遠心ポンプを用いて行うこととする特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(7) アルミニウム硫酸塩のゲルを生成させる反応温度が60°C以下、かつ結晶化温度が60°C以下で

あり、かつ結晶化程度が反応確度よりも高いことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(18) 結晶化したA型ゼオライトを分別して回収される母液を濃縮し、原料のアルミニン酸ソーダ水溶液の一部として循環使用することを特徴とする特許請求の範囲第4～7項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(19) 時間混合させる珪藻ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液との容積比が1:0.6乃至1:4であることを特徴とする特許請求の範囲第4～8項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

### 3. 明細の詳細な説明

本発明は極めて微細な球状結晶であるA型ゼオライト及びその製造法に関するもの。

従来より、ゼオライト(結晶性アルミニノ硫酸ナトリウム)がイオン交換能を有することとは知られており、最近ではこれを利用した洗剤用ビルダーとしての用途開発が盛んになつてゐる。A型ゼオライトもそのようなゼオライトの一様であるが、

3

その製造は、一般には各成分の浴液を混合して非晶質アルミニノ硫酸ゲル(以下単に「ゲル」と言う)を析出させ、これを結晶化させる方法に従つてゐる。

ゼオライトの生成は、原料液濃度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、ゲル生成方法、熟成温度、熟成時間等の多数の因子によつて左右される為、用途に従つてこれ等の因子を種々組み合わせた製造法が数多く検索されている。

ゼオライトの粒子が微細であることは周知の如く種々の点で優れた特性を有するが、従来、粒径が1μ以下の例はほんんどない。わずかに特開昭52-42484号と特開昭52-66503号があるが、前者に開示されているA型ゼオライトは結晶の粒径が平均0.25～8μの粒度分布の不揃いなものであり、且つ結晶の形状は立方体である。また、その製造方法は連続式でなく回分式である。後者も1μ以下の結晶が得られる場合もあるというにすぎず、その結晶の形状は立方体であり、製造方法は回分式である。しかもこの方法は

4

$\text{SiO}_2$  庫として酸性白土、活性白土等の粘土鉱物の特殊を出发原料を用いており、珪藻ソーダを原料として用いた場合は平均粒径1μ以下のA型ゼオライトは得られていない。

また、ゼオライトの粒子が微細になればなる程反而、粒子が二次凝聚しやすくなるが、結晶の形状が球状であれば、この二次凝聚を防止できるばかりでなく、粉体として分散性が良く、充填剤として使用した場合飛沫充填しやすく、その他物理化学的な面において特異な性能を具備したものとなる。しかし、結晶の形状が球形のゼオライトが得られた例は未だかつてない。

本発明は第一に、以上に述べる如く、未だかつて得ることの出来なかつた粒径が1μ以下の極微細な球状結晶A型ゼオライトを目的とする。それと共に第二に、エネルギー消費が少なく、装置がコンパクトな製造時間の短かい工業性の高い連続的製造方法を目的とする。

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

本発明にかかる製造方法で使用する原料は珪藻

5

ソーダ浴液とアルミニン酸ソーダ浴液であり、その濃度は次に示す通りである。

珪藻ソーダ浴液:  $\text{Na}_2\text{O}$  5～20%

$\text{SiO}_2$  5～20%

アルミニン酸ソーダ浴液:  $\text{Na}_2\text{O}$  10～15%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  5～10%

本発明の製造方法で最も重要な部分はアルミニン酸ソーダ浴液と珪藻ソーダ浴液とを混合して非晶質アルミニノ硫酸ゲルを得る反応におけるゲルの調節方法にある。

すなわち本発明はアルミニン酸ソーダ浴液と珪藻ソーダ浴液をパンクミキシングのない状態で連続的に瞬間完全混合させることにより均一なゲルを調整させる点に特徴を有する。この目的のため本発明ではスタティクミキサー、遠心ポンプ等を使用しており、これにアルミニン酸ソーダ浴液と珪藻ソーダ浴液を同時に注入して均一ゲルを連続的に調整する。

本発明で定義する瞬間混合とは、アルミニン酸ソーダと珪藻ソーダの浴液がスタティクミキサーへ

6

注入されてから排出されるまでの時間が極めて短かいことであり、通常は秒単位又はそれ以下で行なわれる。なお特開昭50-70289号公報にはゲル調整のときせん断力を付与して調整する方法が記載されているが、この方法は瞬間混合ではなく回分式で長時間せん断力を与えて混合しており、本発明の製造方法とは本質的に異なるものである。

本発明の方法において、瞬間混合機に注入するアルミニウムソーダ溶液と珪酸ソーダ溶液の量的比率は反応系のモル比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が 0.5 乃至 1.5、好ましくは 0.8 乃至 1.2 となるようとする。A型ゼオライトの組成は (1.0 ± 0.2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0 \pm 0.5) \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  で示され、その成分モル比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は約 2.0 であるが、本発明の方法では原料のモル比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が 0.5 乃至 1.5 の割合で混合し反応させてゲルを生成せしめ、次いで後述する如くこのゲルを含む反応生成物を加熱、熟成してゲルを結晶化 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) モル比約 2.0 のゼオライト

7

を生成させるのである。

つまり反応系には、常に A型ゼオライトの組成に比して明らかに過剰の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分 (アルミニウムソーダ) が存在することになり、この過剰のアルミニウムソーダがスタティクミキサー等による反応系の瞬間完全混合効果と相俟つてゼオライト結晶の特定の面の発達を著しく抑制して結晶粒子の形状に第2図の電顕写真に見られるような丸みを与えるとともに粒子の成長を格段に抑制し、微細な結晶を得る効果を発揮するものとみられる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 1.5 を超えるとゼオライトの結晶の粒径は急速に大きくなると共に結晶の丸みも失われて立方体に近くなる。

例えば  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比約 2.0 の割合で反応し、調整されたゲルを熟成し結晶化して得られたゼオライト粒子は 1~2  $\mu$  以上の粒径を有する一部角のとれた立方体型結晶である。

また  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 0.5 以下で調整されたゲルを結晶化して得られたゼオライト粒子は、モル比 1.0 のものに比べて粒径が少し大きくなる

8

とともに、得られたゼオライトストライのスラリー濃度が低くなり、それに伴い製造装置が大型化するために工業的な製造法としては好ましくない。又、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 2 から離れすぎると、A型ゼオライトが結晶しにくくなる。

以上の理由により、瞬間混合機を用いて調整するゲルの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比は 0.5 ~ 1.5 より好ましくは 0.8 ~ 1.2 である。また、この時の珪酸ソーダ水溶液とアルミニウムソーダ水溶液との容積比は 1 : 0.6 乃至 1 : 4 である。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比との関係で、この各濃度の範囲を越えて、希薄な溶液を用いると、アルミニウムソーダ水溶液の循環使用に際しての漏損のために多量の水分を蒸発させねばならなくなり適当ではない。

また、この範囲を越えて過厚な溶液を用いるとスタティクミキサー等の混合機を壊そくしてしまう恐れがある。

次にゲルを調製するときの反応確実、つまりアルミニウムソーダと珪酸ソーダの液温についてであ

るが、70°C以上で調製された場合は、ゲルの活性が高く、その後の結晶化もごく短時間で終了するわけであるが、得られるゼオライトの粒径が 1  $\mu$  を越えるようになり、あまり好ましくはない。従つて、ゲルを調製するときの原料液温度は 50°C以下の範囲が良く、その後の結晶化速度よりも低い温度で調製するのが好ましい。

このようにして瞬間混合によつて調製されたゲルは、その後の結晶化の過程で、ごく短時間で結晶化が終了すると云う特徴がある。A型ゼオライトの一般的な結晶化の条件としては、反応温度 50 ~ 150°C、結晶化時間 1 ~ 10 時間くらいであり、反応温度が低いと結晶化時間が長くかかると云う關係がある。本発明者らの実験によれば、混合槽を用いて通常の方法で添加混合して得たゲルを結晶化させた場合、結晶化終了まで 70°C で 2 hr、50°C で 3 ~ 4 hr 必要であつた。ところが瞬間混合により調製されたゲルは 70°C で 0.5 hr、50°C で 1 hr で結晶化が終了し、従来法の 1 ~ 4 の時間に短縮されたことが判明した。

10

これは製造上大きな特徴であり、ひいては製造コスト面でも安価なゼオライトを大量に提供できるものである。結晶化速度を更に高くした場合は、より早く結晶化が終了するが、得られるゼオライトの粒径がやや大きくなる傾向があり、またエネルギー節約上もあまり大きなメリットはない。逆に本発明の特徴は結晶化時間が大巾に短縮された結果比較的低速でも工業的にコンパクトに大量に製造可能であることであり、結晶化速度は 80°C 以下、好ましくは 40 ~ 60°C、結晶化時間 1 (60°C) ~ 5 (40°C) hr が適当である。なお、前述の如く、結晶化速度は、ゲル調整反応速度よりも高い点に特徴がある。

更にゼオライト結晶粒子の大きさに影響を及ぼす因子としてゼオライトスラリー中の母液の NaOH 濃度があげられる。本発明では母液の NaOH 濃度としては 1.0 ~ 1.6% が適当であり、1.0% 以下のときは得られるゼオライト結晶が大きくなり、また結晶化終了までの時間が大巾に長くなる。逆に母液 NaOH 濃度を 1.6% 以上にした

場合、瞬間混合により排出されるゲルの粘性が大きくなり、その後の作業性が悪くなる欠点が生じる。

結晶化が終了したゼオライトスラリーは別に母液を分離し、分離した母液は水酸化アルミニウムを所定量溶解後、アルミニウムソーダ溶液として循環利用する。また母液を分離したゼオライトは水にリバブルして洗净、撈過したのち乾燥粉砕して製品として供する。

上記、連続的製造方法をフローシートで表すと第 1 図の通りである。

本発明にかかる微細な球状結晶である H 型ゼオライトは、例えば、上記のような方法で製造されるが、その平均粒径は 1 μ 以下であり、且つ粒径 1 μ 以上のものはほとんど存在しない粒度分布の整ったものである。本発明の球状ゼオライトの結晶の特徴としては X 線回折図における (100) 面からの回折線の強度に対する (111) 面からの回折線の強度の比に顕著に示され、従来の立方体形結晶の場合はこの強度比が 0.5 乃至 0.74 程度であつ

たが、本発明により得られた球状ゼオライトの場合 0.7 乃至 1.2 程度であり、(100) 面に比べて (111) 面の発達が著しいことがあげられる。また電顕写真でゼオライトの個々の粒子を観察すると何れも大変に整った球状を呈していることが認められる。また電顕写真によればほとんどが 0.5 μ 又はそれ以下、0.1 μ 以上の結晶粒径であり、微細であると同時に極めて密な粒度分布を有している。このように均一で整った球状結晶からなるため粒子が密に並び、その集合体の表面は光沢がある。

本発明にかかる微細球状ゼオライトはイオン交換能が大であり、液相 5°C における接触 1 分後の陽イオン交換能は少なくとも 1.00 mmol CaO / g ゼオライトおよび 1.00 mmol MgO / g ゼオライト以上であり、通常 1.60 ~ 1.70 mmol CaO / g ゼオライトに達する。

しかも、単にイオン交換能が大きいだけでなくイオン交換速度が速く、比較的低速でも速やかなイオン交換性能を發揮する。従つて、洗剤用ビルダーとしても最適であり、低濃度時の洗剤に際して

もビルダーとして高性能を発揮する。

さらに、本発明による微細球状ゼオライトは、一般に粒度が高く、水や溶剤、可塑剤、油、複数高分子など各種液体中への分散性や懸濁安定性も優れ、その球状結晶の特性を活かして、紙、パルプ、合成樹脂や合成繊維、ゴム、吸着特性を活かした顔料、塗料、接着剤など多くの分野で新たな用途がひらかれる。

以上の如く、本発明にかかる H 型ゼオライトは、これまで全く知られていない球状結晶を有するものであり、且つ粒度の整った 1 μ 以下の微細なもので種々の優れた特性を備えている。又、このような微細球状ゼオライトは本発明にかかる製造方法によつて始めて製造されたのであり、しかもこの製造方法は連続的再循環式であつて装置はコンパクト、エネルギーの消費は少く、製造時間は短く製品の品質は一定する等工業的に価値の高いものである。

本発明を具体的に説明する為に以下に実施例を記載する。

カリ溶液から成る流動性に富むスラリーを得られる。

このスラリー中のゼオライトを沪過洗浄によつて母液から分離したのち、X線回折、電子顕微鏡、沈等法粒度分析器等により物質内容、X線回折図における回折強度比( $I(111)/I(100)$ )、粒子の形状、粒度分布等を測定したところ第1表の結果が得られた。

## 実験例 1

珪藻ソーダ水溶液(Na<sub>2</sub>O 10.8%, SiO<sub>2</sub> 10.0%)とアルミニウムソーダ水溶液(Na<sub>2</sub>O 14.0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.3%)をポンプを経由して反応系のモル比(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がそれぞれ1.0, 1.4, 2.0となるような量的割合でスタティックミキサーに同時に連続的に注入してアルミニウム塩基塩ゲルを瞬間完全混合により生成させた。

ただし、反応時のスタティックミキサー中の各物の平均滞留時間はいずれも1.2秒以下であり、各原料水溶液の温度は常温(28°C)であつた。

スタティックミキサーから連続的に排出する反応生成物は一定量ずつ受器に採取した。排出直後の反応生成物は半透明の流動し易い液体であるが、間もなく全体が渦りを増して白くなると共に流動性を失いつて全体がゲル状ないし糊状となる。

このようにして、各モル比での反応により得られたゲル状ないし糊状の反応生成物を適度の搅拌のもとに60°Cで1時間加熱熟成すると結晶化したゼオライトの微粒子とアルミニウムソーダのアル

15

16

第 1 表

物 質 内 容 回折X線強度比( $I(111)/I(100)$ )	1 - 1	1 - 2	(比較例) (同 左)
	1.0	1.4	2.0
ゼ ル	ゼオライト4Aの結晶	(同 左)	(同 左)
粒 子 形 状 <sup>(1)</sup>	球 形	球 形	二部角のとれた立方形
> 1.0 μ	0 %	0 %	
0 ~ 1.0 μ	0.8 %	1.3 %	
0.6 ~ 0.8 μ	0.6 %	0.6 %	
0.4 ~ 0.6 μ	3.1 %	2.8 %	
0.2 ~ 0.4 μ	9.5 %	6.3 %	
0.1 ~ 0.2 μ	35.2 %	29.6 %	
0.05 ~ 0.1 μ	50.9 %	59.4 %	
の 平 均 粒 径(μ)	0.5	0.4	
性 質 電 子 显 微 観 察	0.2 ~ 0.4 μの粒は均一に 包つた球状	同 左	1 ~ 2 μ程度の粒子が中心1 μ以下の細かいものも混る。
状 态 <sup>(1)</sup> 初期イオン交換能 <sup>(1)</sup>	13.2 mg CaO/g 7.3 mg MgO/g	13.1.5 mg CaO/g 7.1 mg MgO/g	7.2.2 mg CaO/g 7.3 mg MgO/g
<sup>(2)</sup> 最大イオン交換容量 <sup>(2)</sup>	17.5.1 mg CaO/g 6.6.2 mg MgO/g	17.3.0 mg CaO/g 6.4.2 mg MgO/g	16.7.3 mg CaO/g 4.7.7 mg MgO/g

注(1): 5°Cで1分間、試料溶液(CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>)g/8, 1.00 mlに試料1gを添加した後所定時間終ったときの測定値。

(2): 25°Cで15分間。

17

原料  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 1.0, 1.4 を用いて得られたゼオライトを電子顕微鏡で見ると第2~4図に示す電子顕微鏡写真のとおりである。写真的下部の白線の間隔が 1  $\mu$  である。第2図はモル比 1.0 の場合であり、(A)は 5,000 倍、(B)は 20,000 倍で、ゼオライトの粒子は粒径 1  $\mu$  以下の微細で整った球状結晶であることがわかる。このように均一で整った球状結晶からなるため、これ等を乾燥したものは第3図の写真((A)は 5,000 倍、(B)は 20,000 倍)に示す如く、粒子が密に並び表面は光沢を有する。第4図はモル比 1.4 の場合であり(A)は 5,000 倍、(B)は 20,000 倍であり、モル比 1.0 の場合と同様のゼオライト粒子が観察される。原料モル比 2.0 から得られたゼオライトは第5図の写真に示す如く粒径が 1~2  $\mu$  と大きく、幾分角ばついている。

## 実施例 2

実施例 1 で用いた珪藻ソーダ水溶液およびアルミン酸ソーダ水溶液をそれぞれ 17.0 ml/min および 34.0 ml/min の割合で離心ポンプ(イワキ

18

マグネットポンプ MD15) の吸入口に連続的に注入することによりバツクミキシング状態のない瞬間完全混合してアルミニウム酸塩ゲルを生成させた。このときの両液の接触からゲル生成までのポンプ内平均滞留時間は極めて瞬間的な 1 時間であり、反応温度は常温(28°C)であつた。次いで連続的に放出する糊状ゲルを別の容器に移して攪拌しつつ 60°C で 1 時間加熱熟成して結晶させた。次いで、母液を分離し、固形物を水洗および乾燥して A 型ゼオライトを得た。このものの物性をみると、X 線回折の強度比 ( $I(111)/I(100)$ ) は 0.90、沈降法粒度分析器による粒度は 1  $\mu$  以下が 83.6%、電子顕微鏡では 0.2~0.4  $\mu$  が殆んどの球状 A 型ゼオライトであつた。また陽イオン交換能は、5°C、1 分間では 123.4  $\text{CaO mm/g}$ 、12.0  $\text{MgO mm/g}$  と初期交換容量が良好で最大容量は 172.3  $\text{CaO mm/g}$ 、62.5  $\text{MgO mm/g}$ (1.5 分鐘 25°C) であつた。

## 実施例 3

実施例 1 と同じ原料を用いて、実施例 1 と同様

19

にして原料液温 28°C で  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 1.0 のゲルを瞬間混合により調製した。次いでこのゲルを、40°C, 50°C, 60°C, 80°C で結晶化させたが、結晶化速度の著にかかわらず得られたゼオライトは 0.5  $\mu$  以下の粒径のものであつた。

## 実施例 4

実施例 1 で使用したと同じ珪藻ソーダ水溶液 32.9 部と同じくアルミン酸ソーダ溶液 65.7 部とを用いて、モル比( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )が 1 となる割合で実施例 1 と同様にスタンクミキサーに通じて瞬間混合させてアルミニウム酸ソーダのゲルを得た。次いで、このゲルを温度 60°C において約 1 時間・攪拌して熟成すると、結晶化したアルミニウム酸塩のスラリー 9.86 部を得た。次いで、このスラリーを汎過分離し、ゼオライトケーキ 2.00 部と母液 7.86 部を得たが母液は  $\text{Na}_2\text{O} : 12.5$  质量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3.0$  质量%の組成であつた。回収された母液を 6.04 部になるまで加熱濃縮し、その組成は  $\text{Na}_2\text{O} : 16.3$  质量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3.9$  质量%であつた、この濃縮母液 6.04 部に水酸化

20

アルミニウム 5.3 部を添加し、攪拌下加熱溶解して、 $\text{Na}_2\text{O} : 14.7$  质量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 8.3$  质量%の組成を有するアルミン酸ソーダ溶液 6.57 部を得た。このアルミン酸ソーダを用いて、先の実験で用いた珪藻ソーダ水溶液とを前記と同じ条件と操作にてアルミニウム酸塩のゲルと瞬間的に調製し次いで、同じ条件で加熱熟成して結晶化させた。

かくして、最初の原料を用いて調製されたゼオライトと母液の循環使用に着目して調製されたゼオライトとはいずれも電子顕微鏡での観察すると 0.2~0.4  $\mu$  の微細な球状の粒子で実質的な差異はなく、両者とも X 線回折図における強度比 ( $I(111)/I(100)$ ) は 0.75~1.0 の範囲であつた。従つて、ゲルの結晶化時間などの処理条件が極めて合理化され、しかも母液は水バランスを考慮すれば製品に何らの支障もなく循環使用できることが確認された。

## 実施例 5

実施例 1 と同様の原料を用い、更に  $\text{NaOH}$  を必要に応じて加え、母液中の  $\text{NaOH}$  濃度が 7.8%、

21

10.0%、14.6%になるように常温で  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比1.0のゲルを瞬间混合により調製した。次いでこのゲルを60℃で結晶化させゼオライト4Aを得た。母液NaOH濃度7.8%に調製したゲルは結晶化終了まで4~5hrかかり、また得られたゼオライトは1μ均後の結晶粒径を有していたが、母液NaOH濃度10.0%と14.6%に調製されたゲルから得られたゼオライトは約1hrで結晶化が終了し、0.5μ以下の粒径を有していた。なおいずれの場合も粒子形状は球状結晶であつた。

## 比較例 1

実施例1と同じ原料を用いて、アルミニン酸ソーダ1000部と珪藻ソーダ500部を混合槽を用いてバッチ式で搅拌混合し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比1.0のゲルを調製した。次いでこのゲルを70℃で2hr結晶化させA型ゼオライトを得た。

得られたゼオライトは第6図の電顕写真に示すように1~2μの結晶粒径を有し、その形状は立方体塊であつた。

22

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法のフローシートの略図である。第2回(A)は実施例1における  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比1.0で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である、同(B)は同じく20,000倍電子顕微鏡写真、第3回(A)は第2回と同じ結晶の乾燥表面の5,000倍電子顕微鏡写真、同(B)はその20,000倍電子顕微鏡写真、第4回は実施例1における  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比1.4で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である。第5回は実施例1における  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比2.0で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真、第6回は比較例による結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である。

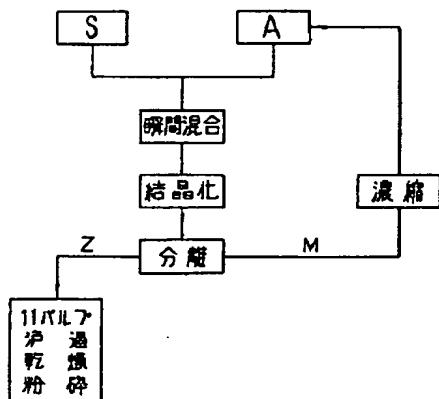
S...珪藻ソーダ水溶液、A...アルミニン酸ソーダ水溶液、M...母液、Z...ゼオライト。

出願人 日本化学工業株式会社

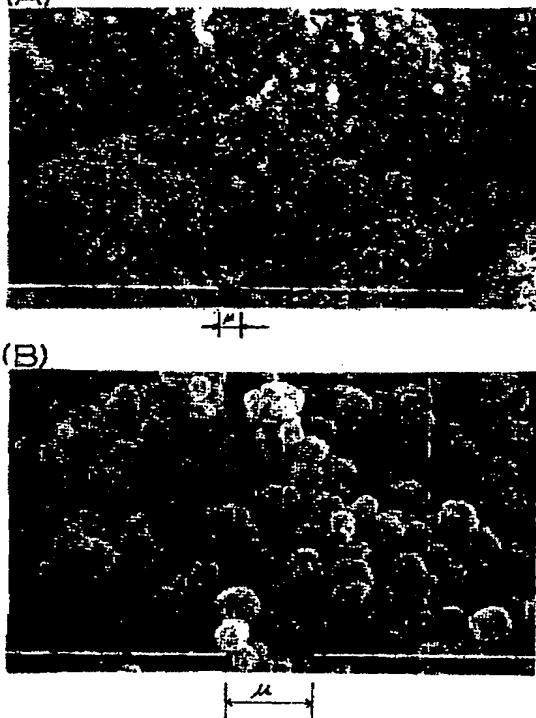
代理人 壮田善雄

23

第1図



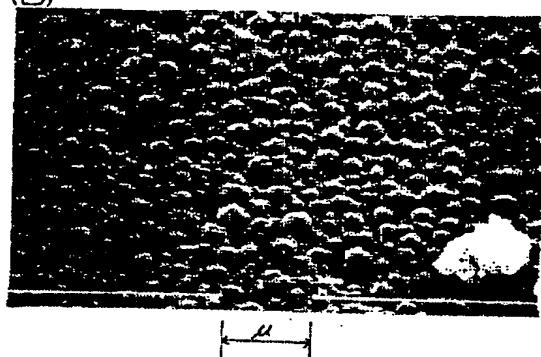
第2図



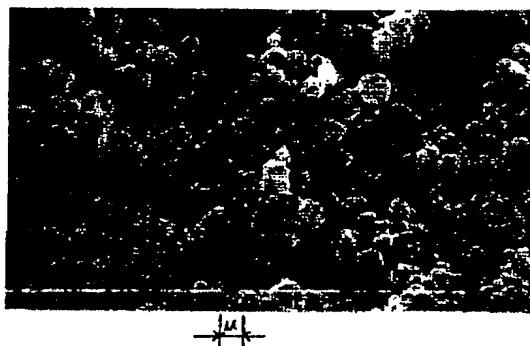
(A) 第3図



(B)



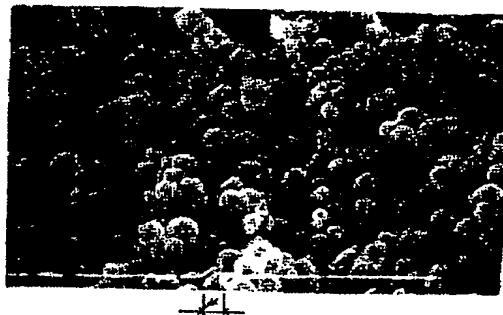
第6図



第4図



第5図



## 手 続 條 正 書

昭和55年4月19日 昭和55年3月19日

特許庁長官 川 原 誠 雄

## 1. 事件の表示

昭和54年特願第135895号

## 2. 発明の名称

表面な球状A型ゼオライトおよび  
その製造法

## 3. 稽正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

日本化学工業株式会社

代表者 棚 橋 幹

## 4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 豊田内外特許事務所



## 5.補正の対象

「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄及び「図面の簡単な説明」の欄並びに図面と補正の内容

6-1 「特許請求の範囲」を別紙の通り補正する。

6-2 「発明の詳細な説明」<sup>1/2行目</sup>を以下の通り補正する。

1) 明細書第7頁20行～第8頁1行の「化 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ……である。」を「化させ、

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）約2.0のA型ゼオライトを生成させるのである。」に訂正する。

2) “ 第9頁6～7行の「調整するゲル」を「ゲルを調整する際の反応系」に訂正する。

3) “ 第12頁5行の「分離した母液は」の次に「苛性ソーダを補給し、さらに」を挿入する。

4) “ 第13頁10行の「子が密に並び、その集合体の表面は光沢がある。」を「子が密に並び易く、その集合体の表面は光沢を示す程

である。」に訂正する。

5) “ 第14行の「1.0 MPa/セオライト以上」を「1.0 MPa/セオライト以上」に訂正する。

6) “ 第16頁6行の「(I(111)) / (I(100))」を「(I(111)/I(100))」に訂正する。

7) “ 第17頁第1段における（比較例）の粒子形状の「二部角のとれた立方形」を「一部角のとれた立方形」に訂正する。

8) “ 第18頁第1段の初期イオン交換能の「2.3 MPa/セオライト」を「15.3 MPa/セオライト」に訂正する。

9) “ 第18頁第1段の初期イオン交換能の「2.1 MPa/セオライト」を「15.1 MPa/セオライト」に訂正する。

10) “ 第18頁9行の「これ等」を「その水性スラリー」に訂正する。

11) “ 第11行の「……に並び表面は」の次に「極めて平滑で」を挿入する。

3

12) “ 第19頁1行の「……の嵌入口に」の次に「同時に」を挿入する。

13) “ 第2行の「バックミキシング状態のない」を「バックミキシングのない状態で」に訂正する。

14) “ 第20頁19～20行の「 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3.9$ 重量%」を「 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 5.9$ 重量%」に訂正する。

15) “ 第22頁1行の「……14.6%になるように」の次に「したのち」を挿入する。

16) “ 第3～4行の「セオライト4A」を「A型ゼオライト」に訂正する。

17) “ 第4行の「……2.8%に調整し」を「2.8%の割合となるように調整し」に訂正する。

18) “ 第7～8行の「……14.6%に調整された」を「……14.6%の割合となるよう調整された」に訂正する。

19) “ 第23頁6行の「……同じ結晶の」の次に「水性スラリーの」を挿入する。

6-3 図面を別紙の通り訂正する。

5

〔別紙〕

特許請求の範囲

(1) X線回折図における回折強度比(I(111)/I(100))が0.7乃至1.2であり、かつ粒径が実質的に1μ以下の粒度分布の整った球状微粒子からなることを特徴とするA型ゼオライト。

(2) 液温50°Cにおける接触1分後の陽イオン交換能が少なくとも10mmole CaO/gゼオライトおよび10mmole MgO/gゼオライトである初期陽イオン交換速度の速い特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(3) 沈降法粒度分析器による粒度測定法で平均粒子径が1μ以下、電子顕微鏡観察による粒径が0.1~0.5μの範囲で実質的に整った球状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(4) 硅酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液とを反応させてアルミニノ硅酸塩ゲルを生成させた後、該ゲルを熟成して結晶化させることにより

(5) 結晶化したA型ゼオライトを分離して回収される母液を濃縮し、原料のアルミニン酸ソーダ水溶液の一部として循環使用することを特徴とする特許請求の範囲第4~7項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(6) 混合させる硅酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液との容積比が1:0.6乃至1:4であることを特徴とする特許請求の範囲第4~8項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

特開昭56-59818(10)

A型ゼオライトを製造する方法において、硅酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダとを反応系のモル比(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が0.5乃至1.5となるよう定量的割合でバックミキシングのない瞬間混合によつて接触反応させて均一なゲルを得た後、次いで反応温度よりも高い温度で該ゲルを熟成して結晶化させることを特徴とする微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(5) バックミキシングのない瞬間混合はスタティックミキサ用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(6) バックミキシングのない瞬間混合は遠心ポンプを用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(7) アルミニノ硅酸塩のゲルを生成させる反応温度が60°C以下、かつ結晶化温度が60°C以下であり、かつ結晶化速度が反応速度よりも高いことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

第1図

